

LOW-COST ADSORBENTS USED IN HEAVY METAL CONTAMINATED WASTE WATER TREATMENT**Bilge ALYÜZ, Sevil VELİ****Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, KOCAELİ***Geliş/Received: 17.02.2005 Kabul/Accepted: 08.08.2005****ABSTRACT**

In this review, adsorbents used in wastewater treatment and their technical feasibilities are reviewed. Adsorbents are classified as natural adsorbents, and the adsorbents obtained from industrial and agricultural wastes. They all were compared with each other condensing the metal binding capacities, costs and metal removal performances in waste water treatments. Although commercial activated carbon is widely used in wastewater treatment applications, it has high costs. Instead of activated carbon, we focused on the inexpensive materials like chitosan, zeolite, and clay as natural adsorbents; waste slurry and ash as industrial waste; and, rice husk and coconut shell as agricultural waste. It was shown that these alternative adsorbents had sufficient binding capacity to remove heavy metals from wastewater.

Keywords: Adsorption, Agricultural waste, Binding capacity, Heavy metal, Industrial waste, Natural adsorbents.

AĞIR METAL İÇEREN ATIKSU ARITIMINDA KULLANILAN DÜŞÜK MALİYETLİ ADSORBENTLER**ÖZET**

Bu derleme makalede atıksu arıtımında kullanılan adsorbentler ve arıtımdaki teknik uygunlukları incelenmiştir. Adsorbentler; doğal, endüstriyel ve tarımsal atıklardan elde edilen adsorbentler olarak sınıflandırılmıştır. Bu adsorbentler metal bağlama kapasiteleri, maliyetleri ve arıtımda gösterdikleri verimlilik bakımından karşılaştırılmışlardır. Adsorpsiyon işlemlerinde aktif karbon yaygın olarak kullanılmasına rağmen yüksek maliyetlere yol açmaktadır. Aktif karbona alternatif oluşturabilecek, düşük maliyetli kitosan, zeolit, kil gibi doğal adsorbentler; atık çamur, kül gibi endüstriyel atıklar ve pirinç kabuğu, narenciye kabuğu, hindistan cevizi kabuğu gibi tarımsal atıklar üzerinde durulmuş ve bu adsorbentlerin atıksulardan ağır metal gideriminde yeterli bağlama kapasiteleri olduğu görülmüştür.

Anahtar Sözcükler: Adsorpsiyon, Ağır metal, Doğal adsorbentler, Endüstriyel atık, Tarımsal atıklar, Tutma kapasitesi.

1. GİRİŞ

Atıksulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında adsorpsiyon, yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Özellikle ağır metal gideriminde yüksek verimli olması bakımından tercih edilir bir konumdadır.

Adsorpsiyon, atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutundurulması işlemidir. Adsorpsiyon işleminde adsorplanan türlere adsorbant denir. Adsorbantlar bir ya da

* Sorumlu Yazar/Corresponding Autor: e-posta: sevilv@kou.edu.tr, tel: (0262) 335 55 59

Low-Cost Adsorbents Used in Heavy Metal...

birden fazla sayıda olabilir. Yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen madde ise adsorbenttir. İyi bir adsorbentin temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır [1].

Adsorpsiyon işleminin ilerleyişi, adsorbant ve adsorbentin etkileşimine ve oluşturdukları sistemin özelliklerine bağlıdır. Farklı kimyasal yapıdaki maddeler farklı adsorpsiyon özellikleri gösterirler [2].

Adsorpsiyon işleminde çok sayıda adsorbent kullanılmaktadır. Bunlar arasında tüm dünyada atıksu arıtımında en yaygın olarak kullanılan aktif karbondur. Fakat maliyetinin yüksekliği kullanımında kısıtlamalara sebep olmaktadır. Aktif karbon aynı zamanda inorganik maddelerin giderim performansını artırmak amacıyla kompleks yapıcı ajanlar da içermektedir. Bu durum maliyet bakımından uygun olmadığı için küçük ölçekli sanayilerde aktif karbon kullanımını sınırlar [3].

Belirtilen bu sorunlara bağlı olarak son yıllarda aktif karbon yerine alternatif olabilecek doğal, endüstriyel ve tarımsal atıklardan elde edilen adsorbentler kullanılmaktadır. Bu adsorbentler düşük maliyetleri, arıtımda gösterdikleri verimleri ve yüksek metal bağlama kapasitesine sahip olmaları nedeniyle dikkat çekmektedirler.

Ağır metal gideriminde üstün metal bağlama kapasiteli, doğal bir adsorbent olan kitosan çok kullanılmaktadır. Kitosan, Asya ülkeleri olan Tayland, Japonya ve Çin'de karides, yengeç gibi bazı deniz ürünlerinin atıklarından elde edilmektedir. Bu tür atıklar bol miktarda bulunduğundan kitosan düşük maliyetlidir [4].

Doğal zeolitlere duyulan ilgi, iyon değiştirme kapasitelerinin yüksekliği gibi önemli özellikleri nedeniyle artmaktadır. İngiltere, İran, İtalya, Meksika, Ürdün ve Yunanistan gibi bir çok ülkede geniş zeolit kaynakları vardır. Bu bölgelerde bulunan endüstrilerin ağır metallerle kirlenmiş atıksularını düşük maliyetli zeolit ile giderebilme olanakları vardır [5].

Adsorpsiyon yöntemiyle atıksu arıtımında önemli yere sahip olan doğal adsorbentlerden bir tanesi de kildir. Zeolitlere benzer şekilde toprakta bulunan kil, önemli inorganik bileşiklerdendir. Sorpsiyonu, geniş yüzey alanlarından ve iyon değiştirme kapasitelerinden kaynaklanır. Kil mineralleri yapısındaki negatif yük sayesinde metal iyonlarını etkiler [6].

Düşük maliyetleri ile adsorpsiyon işleminde dikkat çeken endüstriyel atıklar genellikle çeşitli sanayi dallarında yan ürün olarak oluşurlar. Hindistan'da atık çamur, lignin, demir(III) hidroksit gibi çeşitli endüstriyel atıkların, atıksulardan ağır metal giderimi için teknik uygunlukta olduğu gösterilmiştir [7].

Narenciye kabuğu, pirinç kabuğu gibi tarımsal atıklar da atıksu arıtımında kullanılmaktadırlar. Fakat yerel olarak temin edilebildiklerinden bunlarla ilgili çalışmalar daha azdır. Son zamanlarda çeşitli adsorbentlerin kullanımına yönelik pek çok çalışma yapılmasına rağmen, yukarıda belirtilen adsorbentlerin giderim performansları, adsorpsiyon kapasiteleri ve maliyetlerinin gözönüne alındığı karşılaştırmalı bir çalışma yapılmamıştır [3].

2. DOĞAL ADSORBENTLER

2.1. Kitosan

Kitosanın hammaddesi olan kitin, biyosorbentler arasında, selülozdan sonra en bol bulunan ikinci doğal polimerdir. Selülozun moleküler yapısına benzerlik göstermesine rağmen kitosan, kitinden daha önemlidir. Ağır metaller için etkin bir tutucu olması nedeniyle, kitosan araştırmalarda giderek artan bir şekilde kullanılmaktadır.

Kabuklu deniz ürünlerinin yapısında bulunan kitosan, kitinin alkali N-deasetilasyonu ile üretilir. Ucuz adsorbentlere duyulan ihtiyaç, atık bertarafının fazlaşan sorunları, sentetik reçinelerin artan fiyatları, kitosanı atıksu arıtımı için en etkili malzemelerden biri haline getirmiştir.

Son yıllarda, kitosan ile ilgili çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Jha ve diğerleri, kitosan kullanarak kadmiyumun giderimini incelemiştir. Kadmiyum gideriminde pH=4.0-8.3

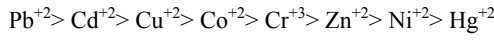
aralığında adsorpsiyon kapasitesi 5.93 mg/g kitosan olarak bulunmuştur. Çözeltide bulunan etilen diamin tetra asetik asitin (EDTA) çok kuvvetli kelat yapıcı özelliği nedeniyle Cd^{+2} iyonlarını bağlayarak kitosanın giderim verimini azalttığı görülmüştür [8].

Benzer diğer bir çalışmada, bazı metal iyonlarının kitosan üzerinde tutulması incelenmiştir. Hg^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+6} , Cd^{+2} ve Zn^{+2} 'nin kitosan ile gideriminde maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 815, 222, 164, 273, 250 ve 75 mg/g olarak bulunmuştur [9]. Kitosanın partikül boyutu giderim verimi üzerinde etkilidir. 0.21-1 mm boyutundaki partiküllerle yapılan çalışmada 815 mg Hg^{+2} /g giderilirken, partikül boyutu 1.25-2.5 mm arasında değişen kitosan ile 430 mg Hg^{+2} /g'lık bir adsorpsiyon kapasitesi sağlanmıştır [10].

2.2. Zeolitler

Temelde zeolitler, ortaklanmış oksijen atomları ile birbirine bağlanmış tetrahedral moleküllerden oluşmuş doğal kristal aminosilikatlardır. Doğal zeolitler, stronsiyum (Sr) ve sezyum (Cs) gibi istenmeyen ağır metallerin uzaklaştırılmasında iyon değiştirme özellikleri ile dikkat çekmişlerdir [5]. Bu özellik zeolitleri atıksu arıtımında tercih edilir duruma getirmektedir. Ayrıca zeolitlerin piyasa değeri oldukça düşüktür.

Zanzow ve Eichbaum, klinoptilolit kullanarak atıksulardan çeşitli ağır metallerin uzaklaştırılmasını incelemişlerdir [11]. Bu çalışmada iyon değiştirmenin yükleme değerleri Pb^{+2} ve Cr^{+3} için sırasıyla 1.60 mg/g ve 0 mg/g olarak bulunmuştur. Çalışılan ağır metal serileri için seçicilik sırası aşağıdaki gibi tayin edilmiştir:



Klinoptilolit, kurşun ve kadmiyum giderimindeki etkinliğini göstermek amacıyla farklı çalışmalar da yapılmıştır [12]. Klinoptilolit ile ağır metal gideriminde Pb^{+2} iyonu Cd^{+2} iyonuna göre daha fazla giderilmiştir.

Adsorpsiyon işleminde sıcaklığın etkisi de incelenmiştir ve yüksek sıcaklıklarda metallerin daha etkin olarak giderildiği görülmüştür. Çünkü yüksek sıcaklık, zeolitlerin koordinasyon alanlarında, metal iyonlarının daha verimli tutulmasını aktive eder.

2.3. Kil

Doğal bir adsorbent olan kilin, smektitler (montmorillonit gibi), kaolin ve mikalar olmak üzere üç temel türü olduğu bilinir. Montmorillonit yüksek katyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Pazar fiyatı aktif karbonun fiyatından yaklaşık 20 kat daha ucuzdur. Bu nedenle özellikle montmorillonit ağırlıklı killerin, sulu çözeltilerdeki Zn^{+2} , Pb^{+2} gibi metal iyonlarını uzaklaştırmadaki etkinliklerini ortaya koymak için bazı çalışmalar yapılmıştır [13].

Srivastava ve diğerleri, adsorpsiyon yöntemiyle kurşun ve kadmiyumun arıtımında montmorillonit ve kaolinin giderim etkinliklerini karşılaştırmışlardır [14]. Pb^{+2} ve Cd^{+2} 'un, montmorillonit üzerindeki adsorpsiyon kapasitesinin (Pb :0.68, Cd : 0.72 mg/g), kaolinden (Pb : 0.12, Cd : 0.32 mg/g) daha yüksek olduğunu göstermişlerdir. Katyonik yüzey aktif maddelerin varlığı her iki iyonun tutulmasını azaltır, anyonik yüzey aktif maddeler ise giderimi artırır.

Montmorillonit üzerinde Cd^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu da değerlendirilmiştir [15]. Çinko, kadmiyuma göre daha yüksek iyonik potansiyele sahip olduğundan, kadmiyuma oranla montmorillonit üzerinde daha fazla tutulmuştur.

Daha çok alüminosilikatlardan oluşan Çin kili kullanılarak atıksudan çinko giderimi çalışılmıştır [16]. Kaolin grubunun önemli yapı özelliği su ilavesi ile kabarmalarıdır. Kaolin ile maksimum giderim verimi pH=8'de sağlanmış ve adsorpsiyon kapasitesi 1.25 mg Zn^{+2} /g olarak bulunmuştur.

Çin kili ve wallostonit kullanılarak kurşun giderimi araştırılmıştır [17]. Giderilen Pb^{+2} miktarının sıcaklığa bağlı olduğu ve sorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu bulunmuştur. Çin kili ve wallostonit için maksimum giderim kapasitelerinin sırasıyla 0.41 ve 1.68 mg Pb^{+2} /g olduğu

Low-Cost Adsorbents Used in Heavy Metal...

görülmüştür. Düşük sıcaklıkta daha yüksek metal giderimi olduğundan adsorpsiyon işlemi ekzotermik özellik göstermiştir.

Chantawong ve diğerleri, Toy kaolini ve illit içeren kil üzerinde kurşunun adsorpsiyonunu çalışmışlardır [18]. Her iki malzeme için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 1.41 ve 4.29 mg Pb⁺²/g olarak bulunmuştur ve adsorpsiyonları hem Langmuir, hem de Freundlich izotermine uymuştur. Kurşunun kille gideriminde pH'ın artması ile adsorpsiyon veriminin de arttığı tespit edilmiştir. Bununla beraber Cd⁺², Cr⁺⁶, Cu⁺², Ni⁺² ve Zn⁺² gibi diğer iyonlar, kildeki organik madde ile kompleks yapıda kuvvetli bağlar oluşturarak sulu çözülden kurşun giderimini azaltır.

Bentonit kullanarak stronsiyum sorpsiyonu da çalışılmıştır. pH=8.5'de 32.94 mg Sr⁺²/g bentonit adsorpsiyon kapasitesi sağlanmış ve sorpsiyon işlemi Langmuir izotermine uymuştur. İşlem endotermik olduğundan sıcaklık arttıkça metal giderimi de artmıştır [19].

Çinko giderimi için de bentonit kullanılmıştır [20]. 52.91 mg Zn⁺²/g bentonit giderim verimi gözlenmiş ve deneysel veriler Langmuir izotermine uyum sağlamıştır. Diğer bir çalışmada, bentonit kili ile Pb⁺² giderimi incelenmiştir [21]. pH=3.4'de bentonit ile 20 mg Pb⁺²/g adsorpsiyon kapasitesi sağlanmıştır. Radyoaktif atıklar ve sezyum için de bentonit kullanımının uygunluğu ortaya konmuştur. Kil mineralleri endüstriyel uygulamalar için kullanıldığında, kabarma faktörü hesaba katılmalıdır. Çünkü farklı yapı özellikleri ve iyon değiştirme mekanizmalarına bağlı olarak belirgin basınç düşmeleri gözlenebilir. Bu durum zeolitlerden farklıdır, zeolitler sıvı ortama yerleştirildiklerinde kabarma göstermezler. Killerin ağır metal giderimindeki etkinliğine rağmen zeolitler daha kolay bulunabilir ve daha ucuzdurlar.

2.4. Çürümüş Bitki Turbası

Bitki turbası, temel olarak lignin ve selülozdan oluşan kompleks katı bir malzemedir. Bitki turbasının geniş yüzey alanı vardır (>200 m²/g) ve gözenekleri fazladır. Bu nedenle ağır metal gideriminde kullanılabilir, fiyatı da düşüktür.

Sharma ve diğerleri, ağır metalleri uzaklaştırmada bitki turbası kullanmışlardır [22]. Ötrofik ve oligotrofik türleri olan bataklık turbasının, Cu⁺², Cd⁺², Zn⁺², Ni⁺² gibi metalleri içeren endüstriyel atıkların arıtımında önemli bir rol oynadığı görülmüştür. Ötrofik bitki turbası selüloz bakımından fakir, humik maddeler açısından zengindir. Sfagnum çeşidi olan oligotrofik bitki turbası ötrofik bitki turbasından daha asidiktir ve daha fazla organik madde içerir. Her iki turba da yaklaşık %85 humik asit ve %15 fulvik asit içerir.

Yukarıda adı geçen her iki turba kullanılarak, bakır giderimi için değiştirme kapasitesi araştırılmıştır. Ötrofik turba ile yapılan çalışmada 19.56 mg Cu⁺²/g adsorpsiyon kapasitesi sağlanmış ve ötrofik turbanın oligotrofik turbadan daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür [23].

Sfagnum turbası kullanılarak Cr⁺⁶ giderimi çalışılmıştır. Sfagnum turbasının adsorpsiyon kapasitesi 1.5-3.0 pH aralığında 132 mg Cr⁺⁶/g turba olarak bulunmuştur. Arıtımda bu adsorbentin en etkili avantajı, sistemin basitliği, düşük maliyet ve çeşitli atıkları kabul edebilen özelliğidir [22].

Sfagnum turbası kullanılarak Cr⁺⁶ adsorpsiyonunun araştırıldığı diğer bir çalışmada düşük pH şartlarının adsorpsiyon kapasitesinde artışa sebep olduğu bulunmuştur. Sfagnum turbası ile pH=2'de, 2.5'deki duruma göre %20 daha fazla Cr⁺⁶ adsorplanmış olduğu bulunmuştur [24].

2.1.5. Kömür

Bhattacharya ve Vencobachar, Giridih kömürü kullanılarak Cd⁺² giderimini çalışmışlardır [25]. Giridih kömürü ile 0.91 mg Cd⁺²/g adsorpsiyon kapasitesi sağlanmıştır. Sorpsiyonun Freundlich izotermine uyduğu ve çözünebilir hidroksil komplekslerinin oluşumuna bağlı olarak pH=10'dan sonra azaldığı bulunmuştur.

Kül ve kömürün homojen karışımından oluşan adsorbent kullanılarak, sulu çözeltilerden krom boyası giderimi için çalışılmıştır [26]. pH=2'de 0.76 mg/g krom boyası adsorplanmış ve bu değerin aktif karbonla elde edilenin yaklaşık üç katı olduğu görülmüştür. Sorpsiyon işlemi Langmuir izotermine uymuştur. 30-50°C arasındaki daha düşük sıcaklıklarda, yüksek giderim verimi elde edildiğinden işlem ekzotermiktir.

2.6. Doğal Oksitler

Gupta ve Tiwari, sıvı atıktan Cr⁺⁶ gidermek için alüminyum oksit kullanmışlardır [27]. pH=4.0'de 11.70 mg Cr⁺⁶/g alüminyum oksit sorpsiyon kapasitesi bulunmuştur. Alüminyum oksidin adsorpsiyon kapasitesi siyanür iyonlarının (CN⁻) varlığında belirgin olarak düşmüştür. Bu durumun, alüminyum oksidin sorpsiyon özelliklerine karşı siyanürün güçlü anyonik etkisinden kaynaklandığı tespit edilmiştir. CN⁻ anyonlarının, alüminyum oksidin yüzey alanlarını tamamen kapladığı ve Cr⁺⁶ adsorpsiyonunu önlediği görülmüştür.

Yapılan diğer bir çalışmada alüminyum oksit ve demir oksit kullanılarak sulu çözeltilerden Pb⁺² ve Cd⁺² giderimi çalışılmıştır [28]. Demir oksitin alüminyum oksite göre her iki iyon için de daha yüksek sorpsiyon kapasitesi sağladığı ve Pb⁺² tutulmasının Cd⁺²'ye göre daha yüksek olduğu bulunmuştur.

2.7. Selüloz

Selüloz yenilenebilir doğal polimerler arasında en bol olanıdır ve üç adet reaktif hidroksil grubu içerir. Çin'de krom gideriminde küresel selüloz kullanımı araştırılmış ve pH=6'da 73.46 mg Cr⁺³/g adsorblama kapasitesi sağlanmıştır [29].

Bazı ağır metallerin doğal adsorbentlerle adsorpsiyonlarının karşılaştırması Çizelge 1'de verilmiştir.

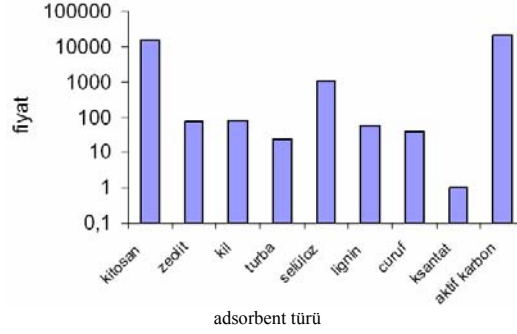
Çizelge 1. Bazı metaller için doğal adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g)

Malzeme	Kaynak	Cd ⁺²	Pb ⁺²	Cr ⁺⁶	Hg ⁺²	Cu ⁺²	Ni ⁺²	Zn ⁺²	Cr ⁺³	Sr ⁺²
Kitosan	[8]	5.93								
	[9]	250		273	815	222	164	75		
Klinoptilolit	[11]		1.60						0	
Montmorillonite	[14]	0.72	0.68							
Kaolin	[14]	0.32	0.12							
	[16]							1.25		
Çin kili	[17]		0.41							
Walloonit	[17]		1.68							
Toy kaolini	[18]		1.41							
İllit	[18]		4.29							
Bentonit	[19]									32.94
	[20]							52.91		
	[21]		20							
Ötrofik turba	[23]					19.56				
Sfagnum turbası	[22]			132						
Giridih kömürü	[25]	0.91								
Kül-kömür	[26]			0.76						
Alüminyum oksit	[27]			11.70						
	[28]	31	33							
Demir oksit	[28]	72	230							
Selüloz	[29]								73.46	

3. ENDÜSTRİYEL ATIKLAR

Çeşitli endüstri dallarının faaliyetleri sonucunda oluşan atıklar adsorbent olarak kullanılabilir özellikleri ile dikkat çekmektedirler. Şekil 1'den de görüldüğü gibi diğer adsorbentlerle karşılaştırıldığında maliyetlerinin çok daha düşük olması en belirgin avantajlarıdır.

Kül, Hindistan'da termal güç tesislerinin endüstriyel katı atığıdır ve bakır iyonu gibi ağır metaller için üstün giderim kapasiteli en ucuz adsorbentlerden biridir [30]. Kül pH=8.0'de 1.39 mg Cu⁺²/g adsorpsiyon kapasitesi sağlamıştır. Sıcaklığın yükselmesi ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür.



Şekil 1. Atıksu arıtımında kullanılan adsorbentlerin pazar fiyatları (ABD\$/ton)

Diğer çalışmalar kül ve wallostonitinin homojen karışımı (1:1) kullanılarak, sulu çözeltiden Cr⁺⁶ gideriminde külün etkinliğini ortaya koymak amacıyla yapılmıştır. pH=2'de 2.92 mg Cr⁺⁶/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiş ve adsorpsiyon işlemi Langmuir izotermine uymuştur [31].

Sen ve Arnab, kül kullanarak civanın adsorpsiyonunu araştırmışlardır [32]. 2.82 mg Hg⁺²/g'lık maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH=3.5-4.5 aralığında gerçekleştirilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine uygun olduğu görülmüştür.

Ağır metal adsorpsiyonundan sonra kül kolayca katılaştırılabilir. Bununla beraber ağır metal içerdiğinden sızma olasılığı düşünülmeli ve hesaba katılmalıdır.

Gübre endüstrisinden kaynaklanan atık malzemelerden birisi olan demir (III) hidroksit, atıksudan Cr⁺⁶ gidermede ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir [33]. Demir (III) hidroksit için pH=5.6'da 0.47 mg Cr⁺⁶/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi sağlanmıştır.

Atık çamur da gübre sanayinden kaynaklanan ve iyi adsorplama kapasitesine sahip bir yan üründür. Srivastava ve diğerleri, sulu çözeltiden Cu⁺², Cr⁺⁶, Hg⁺² ve Pb⁺² giderimi için atık çamur kullanımı üzerine çalışmışlardır [34]. Bu ürün, Cr⁺⁶, Hg⁺² ve Pb⁺² için etkili giderim kapasitesi sergilemiştir.

Benzer bir çalışma deniz ürünleri üretiminde oluşan atık çamur ile, Cu⁺² ve Cd⁺² giderimi için yapılmıştır [35]. Atık çamurun, Cu⁺² ve Cd⁺² giderimi için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 20.97 ve 15.73 mg/g olarak bulunmuştur.

Kağıt endüstrisi atıksuyundan ekstraksiyon işlemi ile elde edilen lignin üzerine Pb⁺² ve Zn⁺² adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar yapılmıştır [36]. Ligninin Pb⁺² ve Zn⁺² için adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 1865 ve 95 mg/g olarak bulunmuştur. Araştırmalar, ligninin yüksek adsorpsiyon kapasitesinin yüzeyinde bulunan polihidrik fenol gruplarına bağlı olduğunu göstermiştir. Yüksek sıcaklıkta, yüksek giderim elde edildiğinden adsorpsiyon endotermik bir işlemdir.

Ağır metalleri adsorplamada kullanılan diğer bir ucuz adsorbent, çelik üretiminin yan ürünü olan ocak çürufudur. 1996'da ocak çürufu kullanılarak Cu⁺², Ni⁺² ve Zn⁺² sorpsiyonu çalışılmıştır [37]. Metal iyon sorpsiyonu hidro-okso kompleksleri şeklinde oluşur ve yüksek adsorplama kapasitesi, adsorbentin iç yüzeyinde çözünebilir bileşiklerin meydana gelmesi ile ilgilidir.

Marangoz atölyelerinden elde edilen talaşın bakır giderimindeki rolü araştırılmıştır [38]. Talaş için 13.80 mg Cu⁺²/g adsorplama kapasitesi kaydedilmiştir. Talaşın bakır gideriminde iyi bir adsorbent olduğu belirlenmiştir. Taty-Costodes ve diğerleri, talaş ile Cd⁺² ve Pb⁺² giderimini araştırmışlardır [39]. Bu çalışmada Cd⁺² ve Pb⁺² için arıtım verimleri sırasıyla %96 ve %98 olarak belirlenmiştir. Yapılan diğer çalışmada Shukla ve diğerleri, Ni⁺²'nin talaş üzerinde adsorpsiyonunda metal konsantrasyonu, adsorbent miktarı ve çözelti pH'nın etkilerini araştırmışlardır [40]. Maksimum metal adsorpsiyonun pH=2-5 aralığında gerçekleştiği ortaya konmuştur.

Aktive edilmiş kırmızı çamur kullanılarak sulu çözeltilerden Cr⁺⁶ giderimi araştırılmıştır. Alüminyum endüstrisinin bir yan ürünü olan kırmızı çamur, temelde silika partiküllerinden, alüminyum, demir ve titanyum oksitten oluşur. Kırmızı çamur için pH=5.2'de 1.60 mg Cr⁺⁶/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir [41].

Sulu çözeltilerden Cr⁺⁶ giderimi için atık lastiklerden elde edilen materyeller, bıçkı tozu gibi ucuz adsorbentler de kullanılmıştır. Optimum değer olan pH=2'de atık lastiklerden elde edilen aktif karbonun ve granüler aktif karbonun adsorpsiyon kapasiteleri kıyaslanmıştır. Bununla birlikte talaşın adsorpsiyon kapasitesinin atık lastikten elde edilen aktif karbon ve granüler aktif karbona göre belirgin şekilde düşük olduğu bulunmuştur. Bu durum atık lastikten elde edilen aktif karbon ve granüler aktif karbonun partikül boyutunun (0.2 mm) talaşa göre (0.65mm) daha düşük olmasıyla açıklanmıştır [42].

Yapılan diğer bir çalışmada, şeker endüstrisinden kaynaklanan uçucu kül ile elektro kaplama atıksularından Cr⁺⁶ giderimi araştırılmıştır. Cr⁺⁶ adsorpsiyonu Freundlich ve Langmuir izotermine uyum göstermiş ve giderim verimi 260 mg Cr⁺⁶/g uçucu kül olarak bulunmuştur [43].

Endüstriyel atıklarla yapılan çalışmaların sonuçları Çizelge 2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2. Endüstriyel atığın adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g)

Malzeme	Kaynak	Ni ⁺²	Cu ⁺²	Pb ⁺²	Hg ⁺²	Cr ⁺⁶	Zn ⁺²	Cd ⁺²
Kül	[30]		1.39					
	[32]				2.82			
Kül-wallostonit	[31]					2.92		
Atık çamur	[34]			1030	560	640		
	[35]		20.97					15.73
Demir(III) Hidroksit	[33]					0.47		
Lignin	[36]			1865			95	
Talaş	[38]		13.80					
Aktif kırmızı çamur	[41]					1.60		
Uçucu kül	[43]					260		

4. TARIMSAL ATIKLAR

Ksantat, pirinç kabuğu ve hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbon gibi adsorbentlerle daha az çalışılmıştır. Ksantat, ucuz adsorbentlerin en etkili olanlarından biridir. Ağır metalleri tutmada etkili olan sülfür bileşikleri içerir. Tare ve diğerleri, tarafından yapılan çalışmada, Cd⁺² ve Cr⁺³ gibi ağır metaller için çözünen ve çözünmeyen nişasta ksantatının giderim verimleri karşılaştırılmıştır [44]. İşlem kolaylığı ve adsorpsiyon kapasitesi bakımından çözünmeyen nişasta ksantatının performansı daha iyi bulunmuştur.

Cr⁺⁶ giderimi için pirinç kabuğundan sülfirik asitle karbonizasyon işlemi kullanılarak elde edilen aktif karbonun kullanımı incelenmiştir. pH=2.5'da pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbon için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 45.60 mg Cr⁺⁶/g olarak bulunmuştur [45].

Low-Cost Adsorbents Used in Heavy Metal...

Saeed ve diğerleri, buğday kabuğu ile Pb^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} ve Ni^{+2} giderimini araştırmışlardır [46]. Yapılan çalışmada sulu çözeltiden ağır metallerin $Pb^{+2}>Cd^{+2}>Zn^{+2}>Cu^{+2}>Ni^{+2}$ seçicilik sırası ile etkin şekilde giderildiği görülmüştür. Adsorpsiyon verimi başlangıç metal konsantrasyonundaki artış ile yükselmiştir. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uyan çalışmada 30 dakika içinde dengeye ulaşılmış ve denge anında adsorplanan maksimum ağır metal miktarı Pb^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} ve Ni^{+2} için sırasıyla 49.97, 39.99, 33.81, 25.73 ve 19.56 mg/g buğday kabuğu olarak belirlenmiştir.

Cr^{+6} giderimi için hindistan cevizinden elde edilen aktif karbonun kullanılabileceği de belirlenmiştir [47]. Optimum krom gideriminin asidik şartlarda elde edildiği görülmüştür. Krom konsantrasyonundaki düşüşle giderim veriminde artış bulunmuştur. Adsorpsiyonun Freundlich izotermine uygun olduğu görülmüştür.

Meunier ve diğerleri, kakao kabuğu ile yaptıkları çalışmada asidik çözeltilerden ağır metal giderimini araştırmışlardır [48]. Yapılan çalışmada kakao kabuğunun özellikle Pb^{+2} gideriminde çok etkin olduğu görülmüştür. pH=2 ve 22°C'de 6.20 mg Pb/g kakao kabuğu giderim verimi sağlanmıştır. Ayrıca çözeltilerde bulunan Al^{+3} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Cr^{+3} , Cu^{+2} , Fe^{+3} , Mn^{+2} , Ni^{+2} , ve Zn^{+2} gibi diğer ağır metallerin Pb^{+2} giderimini etkilemediği ortaya konmuştur. Tarımsal atıkların adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 3.'de verilmiştir.

Çizelge 3. Tarımsal atıkların adsorpsiyon kapasiteleri(mg/g)

Malzeme	Kaynak	Cr^{+6}	Pb^{+2}	Cd^{+2}	Zn^{+2}	Cu^{+2}	Ni^{+2}
Pirinç kabuğu	[45]	45.60					
Buğday kabuğu	[46]		49.97	39.99	33.81	25.73	19.56
Kakao kabuğu	[48]		6.20				
Narenciye kabuğu	[49]						158

Ajmal ve diğerleri, elektrokaplama atıksularından adsorpsiyon yöntemiyle Ni^{+2} giderimi için narenciye kabuğu ile çalışmışlardır [49]. pH=6'da maksimum Ni^{2+} giderimi sağlanmış ve adsorpsiyon Langmuir izotermine uymuştur. 50°C'de narenciye kabuğu ile 158 mg Ni^{+2} /g adsorpsiyon verimi sağlanmıştır. Ni^{+2} adsorpsiyonu endotermiktir (Çizelge 4). Atığın adsorplama kapasitesi sıcaklık artışı ile artmıştır.

Çizelge 4. Narenciye kabuğunun farklı sıcaklıklarda Ni^{+2} için adsorpsiyon kapasitesi[49]

Sıcaklık (°C)	Adsorpsiyon kapasitesi(mg/g)	ΔG° (kJ/mol)
30	80	-8.24
40	119	-8.95
50	158	-9.49

5. AKTİF KARBON

Şekline ve boyutuna göre aktif karbon; toz, granüler, ipliksi ve kumaş aktif karbon olmak üzere dört gruba ayrılır. Aktif karbon elde edildiği kaynağa göre farklı kimyasal aktiflik ve fizikokimyasal özellikler kazanır. Atıksu arıtımında her aktif karbon grubunun özel bir uygulama sahası olduğu gibi her birinin kendine özgü avantaj ve dezavantajları vardır.

Çeşitli malzemelerden oluşmuş, düşük maliyetli pek çok adsorbent olmasına rağmen bugün ticari aktif karbon hala yaygın olarak kullanılmaktadır. Civa, bakır, kurşun, krom, kadmiyum, nikel ve çinko gibi ağır metallerin gideriminde aktif karbon kullanımıyla ilgili halen pek çok çalışmalar yapılmaktadır.

Ticari aktif karbonun ağır metal giderim kapasitesi incelenmiştir [50]. Toz aktif karbonun Nunchar SA ve SN gibi farklı markaları kullanılarak civa giderim verimi değerlendirilmiştir. pH=4.0-5.0'de her iki türle toplam 0.2 mM Hg^{+2} 'nin %99-100 verimle giderimi tespit edilmiştir.

Benzer diğer bir çalışmada, sulu çözeltilerden granüler aktif karbon ile bakır ve kobalt giderimi incelenmiştir [51]. Granüler aktif karbonun giderim kapasitesi her iki metal için oldukça farklıdır. pH=4'de granüler aktif karbon 10 ppm kobalt çözeltisinin %99'unu gidermiş ancak aynı konsantrasyondaki bakır çözeltisini %93 verimle artırmıştır.

Kurşun gideriminde de granüler aktif karbon kullanımı incelenmiştir. Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi 30 mg Pb²⁺/g olarak bulunmuştur. EDTA ile kompleks oluşturan miktarı ise giderilememiştir [52].

Cr⁺⁶ giderimi için aktif karbon kullanımı son yıllarda geniş bir şekilde araştırılmıştır. Candela ve diğerleri, deri, zeytin çekirdeği, badem kabuğu gibi farklı ham maddelerden hazırlanan farklı türdeki aktif karbonların giderim verimini değerlendirmişlerdir [53]. Adsorpsiyon işleminin ilerleyişi, aktif karbonun ön arıtımına bağlıdır ve en yüksek giderim performansı fiziksel aktivasyonla sağlanır.

Mohanty ve diğerleri, Terminalia arjuna findığından elde ettikleri aktif karbonu sulu çözeltilerden Cr⁺⁶ gideriminde kullanmışlardır [54]. Yapılan çalışmada fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonun Cr⁺⁶ için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağladığı ortaya konmuştur. Elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izotermine uyum sağlamıştır.

Yeraltı suyundan arsenik ve arsenat giderimi için aktive edilmiş alümina kullanılmıştır. Optimum pH'da, arsenik giderimi arsenattan daha düşük olduğu bulunmuştur. pH=6.9 ve pH=2.6'da arsenik ve arsenat için alüminanın adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 3.48 ve 12.34 mg/g'dır. Doğal sularda pek çok pH değerinde arsenat negatif iyon, arsenik ise iyonik olmayan şekildedir. Bu durum giderimlerinde farklılıklara yol açar [55]. Bang ve diğerleri ise yeraltı suyundan arsenik gidermek amacıyla adsorbent olarak granüler titanyum dioksit (TiO₂) kullanmışlardır [56]. Yapılan çalışmada granüler titanyum dioksidin nötral pH değerlerinde As⁺⁵ ve As⁺³ gideriminde yüksek verim sağladığı görülmüştür. Chuang ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada As⁺⁵ giderimi için yulaf kabuğundan elde edilmiş aktif karbon kullanılmıştır [57]. Kesikli reaktörde gerçekleştirilen deneyler sonunda yulaf kabuğundan elde edilen aktif karbonla özellikle düşük pH değerlerinde yüksek As⁺⁵ giderimi sağlandığı ortaya konmuştur.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışmada ağır metal gideriminde kullanılan adsorbentler incelenmiş, doğal, endüstriyel ve tarımsal atıklardan elde edilen adsorbentler olarak sınıflandırılmışlardır. Yaptığımız literatür taraması sonucunda maliyet bakımından uygun ve yerel olarak temini kolay adsorbentler ile ilgili kaynaklar ve sonuçlar ortaya konmuştur.

Yüksek adsorplama kapasitesine sahip doğal bir adsorbent olan kitosan ile Hg⁺², Cr⁺⁶, Cd⁺², Cu⁺², Ni⁺² ve Zn⁺² ağır metalleri için sırasıyla 815, 273, 250, 222, 164, 75 mg/g arıtma verimi elde edilmiştir. Kitosan, özellikle Hg⁺² gideriminde sağladığı yüksek verimle dikkat çekmektedir. Bununla birlikte maliyet bakımından karşılaştırmalar yapıldığında fiyatının aktif karbondan düşük olduğu da görülmektedir (Şekil1).

Zeolit, 75 ABD\$/ton pazar fiyatı ile düşük maliyetli adsorbentler arasında ilk sıralarda yer almaktadır. Doğal bir adsorbent olan zeolit ile Pb⁺² giderimi için 175 mg/g arıtım verimi elde edilirken, Cd⁺² gideriminde de tatmin edici sonuçlar sağlanmıştır. Ayrıca pek çok ülkede geniş rezervlerinin bulunması teminini kolaylaştırdığından zeoliti tercih edilir bir konuma taşımaktadır. Smektitler, kaolin ve mikalar olmak üzere üç temel türü olan kil, atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan diğer bir doğal adsorbenttir. Özellikle, bir smektit türü olan montmorillonit yüksek kation değişirme kapasitesi ile Pb⁺² ve Cd⁺² iyonlarının gideriminde etkilidir (Çizelge 1).

Kil, silt ve kumdan oluşan bentonit; Cr⁺⁶ arıtımında yüksek giderim verimi sağlamıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık ve pH'ın giderim verimine olan etkisi araştırılmış, giderimin endotermik olduğu ve optimum verimin pH=2'de elde edildiği belirlenmiştir.

Ötrofik ve oligotrofik türleri bulunan bitki turbası, geniş yüzey alanına ve yüksek gözenekliliğe sahiptir. Maliyet bakımından karşılaştırmalar yapıldığında turba, ksantattan sonra en

Low-Cost Adsorbents Used in Heavy Metal...

ucuz olan adsorbenttir (Şekil 1). Yapılan deneysel çalışmalarda Cu^{+2} giderimi için ötrofik ve oligotrofik turbanın giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Ötrofik turba, sağladığı 19.56 mg Cu^{+2} /g adsorplama kapasitesi ile bir sfagnum çeşidi olan oligotrofik turbadan daha etkindir. Cr^{+6} gideriminde ise sfagnum turbası diğer tüm doğal adsorbentler arasında en yüksek giderim verimine sahip olmaktadır.

Endüstriyel atıkların atıksu arıtımında kullanımı pek çok avantajı beraberinde getirir. Bunlardan en önemlisi atık bertarafı sorununa getirdiği alternatif çözümdür.

“Atığın atıkla giderilmesi” çevreci bir yaklaşım olmakla birlikte endüstriyel atıklardan elde edilen adsorbentlerin ucuzluğu göz önüne alındığında ekonomik açıdan da kazançlar sağlamaktadır.

Çeşitli endüstri dallarının oluşturduğu pek çok atık, atıksulardan ağır metal gideriminde kullanılmaktadır. Kağıt endüstrisi atıksularından ekstraksiyon işlemi ile elde edilen lignin ile Pb^{+2} ve Zn^{+2} adsorpsiyonu çalışılmış ve sırasıyla 1865 mg/g ve 95 mg/g giderim verimleri elde edilmiştir. Bu çalışmada incelenen tüm adsorbentler arasında lignin atıksulardan Pb^{+2} gideriminde sağladığı yüksek verim ve düşük maliyeti ile en uygun olmaktadır.

Gübre endüstrisinin oluşturduğu atık çamur ise Cr^{+6} , Hg^{+2} ve Pb^{+2} giderimi için uygun bir adsorbent olarak değerlendirilebilir.

Yapılan literatür araştırmasında, atıksuların adsorpsiyon yöntemiyle arıtımında tarımsal atıkların kullanımının giderek artan önem kazandığı görülmüştür. Ancak tarımsal atıkların yerel olarak temin edilebilme özelliği, kullanımlarının yaygınlaşmasını engellemektedir. Bu gruptaki adsorbentlerin en önemli özellikleri maliyetlerinin çok düşük olmasıdır. Nişastadan elde edilen ksantat, 1.0 ABD\$/ton pazar fiyatı ile en ucuz adsorbenttir (Şekil 1). Pirinç kabuğu ve narenciye kabuğundan elde edilen aktif karbon ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir. Her iki tarımsal atık için de maksimum verim asidik şartlarda sağlanmıştır.

Bu çalışmada incelenen her adsorbentin atıksu arıtımında kendine özgü avantajları olduğu belirlenmiştir. Bu adsorbentler arasında düşük maliyetleri ve yerel olarak temin edilebilme kolaylıkları ile endüstriyel ve tarımsal atıklardan elde edilenler dikkat çekmektedirler. Ayrıca bu atıkların, atıksu arıtımında adsorbent olarak kullanımları özellikle katı atık bertarafı konusuna çözüm oluşturmaktadır. Maliyet ve teknik uygunlukları bakımından incelenen bu adsorbentlerin ekolojik etkiler bakımından da değerlendirilmesi için daha ileri çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Sarıkaya Y., “Çevre Sorunları”, A.Ü. Fen Fak., Bilge Yayıncılık, Ankara. 1993.
- [2] Tien C., “Adsorption Calculations and Modeling”, Department of Chemical Engineering and Materials Science, Syracuse University, Butterworth-Heinemann, Newton. 1994.
- [3] Babel S., Kurniawan T A., “Low- cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water”, J. Hazard. Mater., 9, 219-243, 2003.
- [4] Rorrer G.L., Way J.D., “Chitosan beads to remove heavy metal from wastewater”, Dalwoo-ChitoSan, 2002.
- [5] Grant D.C., Skribi M. C., Saha A.K., “Removal of radioactive contaminants from west valley waste streams using natural zeolites”, Environ. Prog., 6, 104-109, 1987.
- [6] Virta R, “USGS Minerals Information”, US Geological Survey Mineral Commodity Summary, 2002.
- [7] Aoki T., Munemori M., “Recovery of chromium (VI) from wastewaters with iron (III) hydroxide-I: Adsorption mechanism of chromium (VI) on iron (III) hydroxide”, Water Res., 16, 793-796, 1982.
- [8] Jha I.N., Iyengar L., Rao S.P., “Removal of cadmium using chitosan”, J. Environ. Eng., 114, 962-974, 1988.
- [9] McKay G., Blair H.S., Findon A., “Equilibrium studies for the sorption of metal-ions onto chitosan”, Ind. Chem., 28A, 356-360, 1989.
- [10] Peniche-Covas C., Alvarez L.W., Arguella-Monal W., J. Appl. Polym. Sci., 46,1147-1150, 1991.

- [11] Zamzow M. J., Eichbaum B.R., "Removal of heavy-metals and other cations from waste water using zeolites", *Sep. Sci. Technol.*, 25, 1555-1569, 1990.
- [12] Malliou E., Malamis M., Sakellarides P.O., "Lead and cadmium removal by ion-exchange", *Water Sci. Technol.*, 25, 133-138, 1992.
- [13] Brigatti M.F., Campana G., Medici L., et al., "The influence of layer charge on Zn²⁺ and Pb²⁺ sorption by smectites", *Clays Clay Miner.*, 31, 477-483, 1996.
- [14] Srivastava S.K., Tyagi R., Pal N., "Studies on the removal of some toxic metal-ions. 2. Removal of lead and cadmium by montmorillonite and kaolinite", *Environ. Technol. Lett.*, 10, 275-282, 1989.
- [15] Undaybeytia T., Morillo E., Maqueda C., "Adsorption of Cd and Zn on montmorillonite in the presence of a cationic pesticide", *Clays Clay Miner.*, 31, 485-490, 1996.
- [16] Singh V. N., *Environ. Technol. Lett.*, 9, 1153-1162, 1988.
- [17] Yadava K.P., Tyagi B.S., Singh V. N., *J. Chem. Biotechnol.* 51, 47-60, 1991.
- [18] Chantawong V., Harvey N. W., Bashkin V.N., "Comparison of heavy metal adsorptions by thai kaolin and ballclay", *Asian J. Energy Environ.*, 1, 33-48, 2001.
- [19] Khan S.A., Rehman R., Khan M.A., "Adsorption of strontium (II) on bentonite", *Waste Manage.*, 15, 271-282, 1995.
- [20] Mellah A., Chegrouche S., "The removal of zinc from aqueous solution by natural bentonite", *Water Res.*, 31, 621-629, 1997.
- [21] Naseem R., Tahir S.S., "Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent", *Water Res.*, 35, 3982-3986, 2001.
- [22] Sharma D.C., Forster C.F., "Removal of hexavalent chromium using sphagnum mass peat", *Water Res.*, 27, 1201-1208, 1993.
- [23] Chen X.-H., Gosset T., Thevenot D.R., "Batch copper ion binding and exchange properties of peat" *Water Res.*, 24, 1463-1471, 1990.
- [24] Sharma D.C., Forster C.F., "A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents", *Process Biochem.*, 30, 293-298, 1994.
- [25] Bhattacharya A.K., Venkobachar C., "Removal of cadmium (II) by low-cost adsorbents", *J. Environ. Eng.*, 110, 110-122, 1984.
- [26] Gupta G. S., Prasad G., Singh V. N., *Water Res.*, 24, 45-50, 1990.
- [27] Gupta D.C., Tiwari U.C., *Ind. J. Environ. Health*, 27, 205-215, 1985.
- [28] Srivastava S.K., Bhattacharjee G., Tyagi R., et. al., "Studies on the removal of some toxic metal-ions from aqueous-solutions and industrial-waste. 1. (Removal of lead and cadmium by hydrous iron and aluminum-oxide)", *Environ. Technol. Letter.*, 9, 1173-1185, 1988.
- [29] Lui M. _H, Hong H.-Z., Zhang X.-S., et. al., "Removal and recovery of chromium (III) from aqueous solutions by a spheroidal cellulose adsorbent", *Water Environ. Res.*, 73, 322-328, 2001.
- [30] Panday K.K., Prasad G., Singh V.N., "Copper (II) removal from aqueous solutions by fly ash", *Water Res.*, 19, 869-873, 1985.
- [31] Panday K.K., Prasad G., Singh V.N., "Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption on fly-ash wollastonite", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 34A, 367-374, 1984.
- [32] Sen A.K., Arnab K.D., "Adsorption of mercury on coal fly-ash", *Water Res.*, 21, 885-887, 1987.
- [33] Namasivayam C., Ranganathan K., "Waste Fe (III)/Cr(III) hydroxide as adsorbent for the removal of Cr(VI) from aqueous solution and chromium plating industry wastewater", *Environ. Pollut.*, 82, 255-261, 1992.
- [34] Srivastava S.K., Tyagi R., N Pant., "Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants", *Water Res.*, 23, 1161-1165, 1989.

Low-Cost Adsorbents Used in Heavy Metal...

- [35] Lee S.M., Davis A.P., "Removal of Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by seafood processing waste sludge", *Water Res.*, 35, 534-540, 2001.
- [36] Srivastava S.K., Singh A.K., Sharma A., "Studies on the uptake of lead and zinc by lignin obtained from liquor-a paper- industry waste material", *Environ Technol.*, 15, 353-361, 1994.
- [37] Dimitrova S.V., "Metal sorption on blast-furnace slag", *Water Res.*, 30, 228-232, 1996.
- [38] Ajmal M., Khan A.H., Ahmad S., Ahmad A., "Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes", *Water Res.*, 32, 3085-3091, 1998.
- [39] Taty-Costodes V. C., Fauduet H., Porte C., Delacroix A., "Removal of Cd (II) and Pb ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*", *J. Hazar. Mater.*, B 105, 121-142, 2003.
- [40] Shukla S. S., Yu L. J., Dorris K. L., Shukla A., "Removal of nickel from aqueous solutions by sawdust", *J. Hazar. Mater.*, B 21, 243-246, 2005.
- [41] Pradhan J., Das S.N., Thakur R.S., "Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud", *J. Colloid Interf. Sci.*, 217, 137-141, 1999.
- [42] Hamadi N.K., Chen X.-D., Farid M.M., "Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust", *Chem.Eng. J.*, 84, 95-105, 2001.
- [43] Gupta V.K., Morhan D., Sharma S., et. al., *The Environmentalist*, 19, 129-136, 1999.
- [44] Tare V., Chaudhari S., Jawed M., "Comparative-evaluation of soluble and insoluble xanthate process for heavy-metal removal from wastewaters", *Water Sci. Technol.*, 26, 237-246, 1992.
- [45] Srinivasan K., Balasubramanian N., Ramakhrisna T.V., *Indian J. Environ. Health*, 30, 376-387, 1988.
- [46] Saeed A., Iqbal M., Akhtar W., "Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk)", *J. Hazar. Mater.*, B 117, 65-73, 2005.
- [47] Alaerts G.J., Jitjaturunt V., Kelderman P., "Use of coconut shell-based activated carbon for chromium", *Water Sci. Technol.*, 21, 1701-1704, 1989.
- [48] Meunier N., Laroulandie J., Blais J. F., Tyagi R.D., "Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions", *Bioresource Technology*, 90, 255-263, 2003.
- [49] Ajmal M., Rao R.A.K., Ahmad R., et.al., "Adsorption studies on *Citrus reticulata* (fruit peel of orange): Removal and recovery of Ni (II) from electroplating wastewater", *J. of Hazar. Mater.*, 79, 117-131, 2000.
- [50] Huang C.-P., Blankkenschap D.W., *Water Res.*, 18 (1984) 37-46
- [51] Netzer A., Hughes, D.E., "Adsorption of copper, lead and cobalt by activated carbon", *Water Res.*, 18, 927-933, 1984.
- [52] Reed B.E., Arunachalam S., "Use of granular activated carbon columns for lead removal", *J. Environ. Eng.*, 120, 416-436, 1994.
- [53] Candela M.P., Martinez J.M., Macia R.T., "Chromium (VI) removal with activated carbons", *Water Res.*, 29, 2174-2180, 1995.
- [54] Mohanty K., Jha M., Meikap B. C., Biswas M.N., "Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from *Terminalia arjuna* nuts activated with zinc chloride", *Chemical Engineering Science*, 60, 3049-3059, 2003.
- [55] Lin T.-F., Wu J.-K., *Water Res.*, 35, 2049-2057, 2000.
- [56] Bang S., Patel M., Lippincott L., Meng X., "Removal of arsenic from groundwater by granular titanium dioxide adsorbent", *Chemosphere*, 60, 389-397, 2005.
- [57] Chuang C.L., Fan M., Xu M., Brown R.C., Sung S., Saha B., Huang C.P., "Adsorption of arsenic (V) by activated carbon prepared from oat hulls", *Chemosphere*, 2005, In press.